

VERIFIKASI METODA GRAVIMETRI UNTUK PENENTUAN THORIUM

Syamsul Fatimah, Rahmiati, Yoskasih

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN

ABSTRAK

VERIFIKASI METODA GRAVIMETRI UNTUK PENENTUAN THORIUM. Telah dilakukan verifikasi metoda gravimetri untuk penentuan kandungan Thorium di dalam Thorium oksida. Tujuan verifikasi adalah untuk mengetahui kevalidan metoda gravimetri pada penentuan Thorium. Metoda gravimetri dilakukan melalui penimbangan, pelarutan, pengendapan dengan asam oksalat jenuh serta pemanggangan pada suhu 1100 °C. Hasil analisis menunjukkan bahwa metoda gravimetri telah valid untuk pengukuran kandungan Thorium dalam Thorium oksida, karena mempunyai standar deviasi, presisi dan akurasi serta pengukuran ketidakpastian pengukuran memenuhi besaran yang ditunjukkan. Besaran standar deviasi, presisi dan akurasi pengukuran diperoleh masing-masing 1,5896%, 1,6345% dan 98,16% dalam ThO₂. Dari hasil analisis di atas, kemudian dihitung pengukuran ketidakpastian pengukuran kandungan Thorium dan diperoleh hasil ketidakpastian pengukuran sebesar $\pm 0,0183\%$ sehingga metoda gravimetri untuk penentuan konsentrasi Thorium telah terverifikasi.

Kata Kunci : Certificate Reference Material, gravimetry, verifikasi metoda

PENDAHULUAN

Sistem manajemen mutu sesuai standar nasional Indonesia-17025 (SNI-17025) tahun 2005 mengharuskan laboratorium pengujian dalam menganalisis bahan menggunakan metoda pengukuran yang valid. Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan unjuk kerja suatu metoda adalah verifikasi metoda dengan menggunakan bahan acuan (standar). Dalam melakukan verifikasi suatu metoda pengujian bahan yang digunakan harus dapat tertelusur ke satuan internasional dengan cara menggunakan CRM (*Certificate Reference Material*) atau ke bahan acuan yang bersertifikat^[1]. Tujuan dari analisis ini adalah memverifikasi metoda gravimetri pada pengukuran konsentrasi Thorium serta untuk mengetahui bahwa metoda gravimetri telah terverifikasi dengan mengacu kepada bahan standar yang bersertifikat yaitu ThO₂ standar dengan kemurnian 99,99%. Parameter verifikasi analisis yang digunakan untuk memverifikasi metoda gravimetri terdiri dari: standar deviasi, presisi, akurasi serta perhitungan ketidakpastian.

Standar deviasi digunakan untuk mengetahui unjuk kerja yang konsisten dari pengulangan pengukuran dari suatu metoda, dengan besarnya dihitung menggunakan persamaan :

$$(SD)^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \dots\dots\dots (1)$$

Selain penentuan standar deviasi, juga dilakukan perhitungan presisi dan akurasi, dimana presisi atau kecermatan menunjukkan besarnya fluktuasi dari hasil penentuan yang berulang kali (*repeatability*). Besaran ini dapat dihitung dari standar deviasi dibagi nilai rerata dan dikalikan seratus persen seperti persamaan (2).

$$\text{Presisi (RSD)} = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

Sedangkan akurasi atau kecermatan menunjukkan seberapa jauh suatu analisis menyimpang dari harga sebenarnya (standar). Besaran ini dapat dihitung dengan persamaan (3), yaitu konsentrasi standar dikurang konsentrasi terukur dibagi dengan konsentrasi standar dan dikalikan seratus persen.

$$\text{Akurasi} = \frac{(C_{std} - C_{terukur})}{C_{std}} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

Dalam usaha untuk memastikan bahwa data pengukuran konsentrasi Thorium di dalam Thorium oksida adalah akurat serta metoda gravimetri yang digunakan cukup valid maka selanjutnya dilakukan perhitungan ketidakpastian pengukuran. Tujuan perhitungan ketidakpastian pengukuran pada konsentrasi Thorium adalah untuk menentukan rentang nilai yang didalamnya diperkirakan nilai benar suatu pengukuran. Perhitungan ketidakpastian pengukuran ditentukan dari parameter sumber-sumber kesalahan yang digambar di dalam *Fish Bond*. Dari *fish bond* ini maka dapat diketahui faktor yang mempengaruhi pengukuran konsentrasi Thorium oksida tersebut, yang meliputi ketidakpastian penimbangan, kemurnian dan efek temperatur dari pembakaran^[2].

Thorium merupakan unsur radioaktif yang terjadi secara alamiah dengan nomor atom 90 dan nomor massa 232,0381, elemen ke-dua pada rangkaian actinida (5f) dalam Tabel sistem periodik. Dalam keadaan murni Thorium adalah suatu logam berwarna putih keabu-abuan. Analisis logam Thorium dapat dilakukan dengan beberapa metoda, yaitu gravimetri, spektrofotometri UV/Visibel dan potensiometer, tetapi dalam tulisan ini analisis Thorium dilakukan secara gravimetri. Metoda gravimetri adalah metoda absolut (primer) yang digunakan untuk mengetahui kadar suatu zat berdasarkan persenyawaan murni yang hilang dan yang terbentuk. Thorium yang ditetapkan secara gravimetri melalui penimbangan yang menggunakan neraca yang terkalibrasi (*traceable*), pelarutan yang digunakan adalah campuran asam nitrat dengan asam fluorida (2500ml : 1ml), penambahan fluorida dalam jumlah kecil yang dapat membantu mempercepat pembentukan endapan atau pengkristalan pada sampel yang mengandung logam Thorium^[3]. Penambahan asam oksalat jenuh dapat membantu dalam pembentukan endapan menjadi Thorium oksalat dan gas NO₂ menghilang dengan adanya proses pemanasan. Pada proses pengendapan terbentuk endapan berwarna kuning (Thorium oksalat) kemudian disaring dengan kertas saring yang mempunyai pori-pori kecil sehingga tidak banyak endapan yang lolos, selanjutnya

dilakukan pembakaran pada tungku *furnance* suhu 1100 °C untuk menghasilkan Thorium oksida yang berwarna putih.

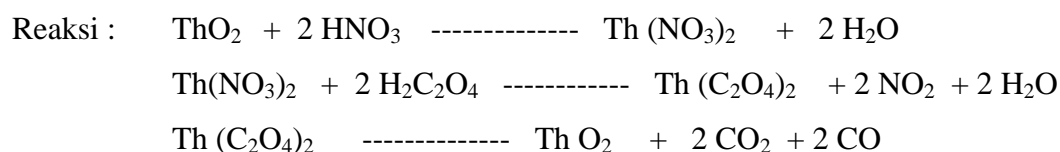
$$\text{Rumus : Kadar Th O}_2 \text{ (\%)} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

dengan :

W1 = Bobot cawan kosong

W2 = Bobot cawan kosong + sampel

W3 = Bobot cawan kosong + sampel setelah dibakar



METODOLOGI

Metodologi untuk melakukan penentuan Thorium dilakukan melalui penimbangan, pelarutan, pengendapan dengan asam oksalat jenuh serta pemangangan pada suhu 1100 °C.

Alat :

Untuk pembakaran sampel menggunakan tungku *anealing furnance* merk *Heraeus* tipe RE 1700 / K 1700 dengan no. seri 8556399 dan kapasitas/resolusi 1600 °C / 20 °C dengan ketidakpastian $\mu \pm 11,56$ °C. Timbangan yang digunakan adalah timbangan analitik *sartorius* yang terkalibrasi pada bulan Juni tahun 2006 oleh Kalibrasi Instrumentasi dan Metrologi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (KIM LIPI) mempunyai skala ketidakpastian sebesar ± 0.0001 g dengan derajat kepercayaan 95% dan sebagai wadah sampel untuk pembakaran digunakan cawan porselin serta kertas saring no.42.

Bahan :

Bahan Standar yang digunakan adalah Thorium oksida dengan kemurnian 99,99%, asam nitrat dan asam fluorida untuk melarutkan Thorium oksida dan sebagai pengendapan digunakan asam oksalat jenuh serta air demin untuk pembilasan endapan.

Cara kerja :

Thorium oksida ditimbang dengan teliti sebanyak masing-masing 0,1 gram (buat 10 sampel). Kemudian dilarutkan dengan 50 ml campuran asam nitrat 65% dengan asam florida pekat dengan perbandingan (2500ml : 1 ml), lalu dipanaskan hingga larut. Setelah larut dipanaskan lagi hingga kering lalu didinginkan. Setelah

dingin ditambahkan lagi 5 ml asam nitrat pekat dan air aquades 150 ml, lalu dipanaskan hingga larut semua. Larutan diendapkan dengan 35 ml asam oksalat jenuh sambil diaduk selama 15 menit, kemudian larutan didiamkan selama 24 jam (hingga terjadi pengendapan sempurna). Larutan ini disaring dengan kertas saring yang halus yang mempunyai pori-pori yang sangat kecil. Endapan beserta kertas saring diabukan dalam *furnace* pada suhu 1100°C dengan wadah cawan porselen selama 4 jam, endapan yang ada pada cawan tersebut merupakan Thorium oksida hasil pembakaran. Kemudian ditimbang hingga berat yang didapatkan tetap dan selanjutnya dihitung persen Thorium oksida yang terbentuk, presisi, akurasi serta besar ketidakpastian.

Diagram alir penentuan konsentrasi Thorium di dalam Thorium oksida dengan metoda gravimetri.

Penimbangan → Pelarutan → Pengendapan → Penyaringan → Pembakaran

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis pembakaran ThO_2 yang diperoleh dengan metoda gravimetry ditabelkan pada Tabel-1.

Tabel-1. Data Hasil Pengukuran Metoda Gravimetri

Bobot Sampel Standar(g)	Bobot Sampel Setelah Pembakaran(g)	Konsentrasi (%)
0,1015	0,0954	93,98
0,1044	0,1027	98,36
0,1045	0,1040	99,51
0,1006	0,0989	98,30
0,1053	0,1029	97,71
0,1010	0,0946	95,65
0,1034	0,1005	96,85
0,1057	0,1032	97,65
0,1060	0,1040	98,12
0,1018	0,0981	96,38
Rerata = 0,1034	Rerata = 0,1004	97,25
SD = $2,045 \times 10^{-3}$		
spl 0,1028	0,1009	98,16

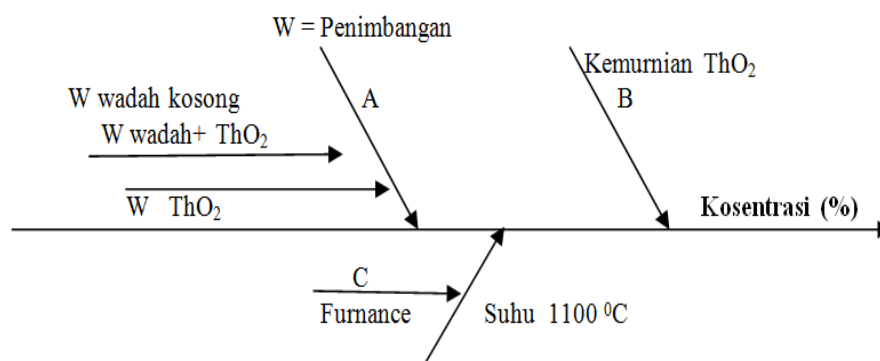
Tabel-1 terlihat konsentrasi tertinggi Thorium adalah 99,51% konsentrasi terendah adalah 93,98%, selisih nilai ini agak jauh hal ini disebabkan oleh tidak terbentuknya pengendapan secara sempurna oleh asam oksalat, dan bisa juga dari proses pekerjaan penyaringan adanya Thorium yang lolos dari kertas saring.

Tabel-2. Persen Pengukuran Thorium Oksida

Pengulangan ke:	Konsentrasi ThO ₂ Sertifikat (%)	Konsentrasi ThO ₂ terukur (%)
1	99.99	93.98
2		98.36
3		99.51
4		98.30
5		97.71
6		95.65
7		96.85
8		97.65
9		98.12
10		96.38
rerata		97,25
spl std		98,16
SD		1,5896
Presisi (%)		1,6345
Akurasi (%)		98,17

Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran

Setelah diketahui besaran SD, presisi dan akurasi dari masing masing pengukuran sampel ThO₂ kemudian ditentukan parameter/jenis ketidakpastian pengukuran dengan perhitungan mengikuti alur diagram Gambar-4.



Gambar-4 : Fish bond pengukuran kandungan Thorium oksida (%)

Setelah dibuat Gambar *Fish Bond* pengukuran kemudian dihitung ketidakpastian dari masing-masing faktor yang mempengaruhi pengukuran konsentrasi Thorium oksida tersebut.

A. Penimbangan Linearitas timbangan

Sertifikat kalibrasi timbangan merk *Sartorius* (R.136) yang dikalibrasi pada bulan Juni 2006 oleh KIM LIPI mempunyai skala ketidakpastian sebesar ± 0.0001 g dengan derajat kepercayaan = 95%

Maka ketidakpastian penimbangan : μ (penimbangan) = $\frac{0,0001 \text{ g}}{1,96} = 5,10 \times 10^{-5} \text{ g}$

Ketidakpastian penimbangan di atas harus dikalikan 3 x karena penimbangan dilakukan 3 x yaitu penimbangan wadah kosong sebagai W1, penimbangan wadah + ThO₂ sebagai W2 (sebelum dipanaskan pada suhu 1100 °C) dan penimbangan wadah + ThO₂ sebagai W3 (sesudah pembakaran pada suhu 1100 °C)

$$\text{Maka } \mu \text{ (penimbangan)} = 3 \times 5,10 \times 10^{-5} \text{ g} = 1,53 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Presisi penimbangan

Ketidakpastian ini berasal dari penimbangan yang berulang kali, seperti yang ditunjukkan pada Tabel-1.

simpangan baku presisi penimbangan = jml hsl rata-rata penimb/ jml penimbangan

$$\begin{aligned}\mu \text{ presisi} &= 2,045 \times 10^{-3} / \sqrt{10} \\ &= 6,4668 \times 10^{-4} \text{ g}\end{aligned}$$

Setelah dilakukan penimbangan kemudian dihitung Ketidakpastian baku Gabungan (penimbangan)

$$\begin{aligned}\mu \text{ Gab (penimbangan)} &= \sqrt{3 \times \mu \text{ (kalibrasi)}^2 + (\text{presisi})^2} \\ \mu \text{ Gab} &= \sqrt{3 \times (5,10 \times 10^{-5})^2 + (6,4668 \times 10^{-4})^2} \\ \mu \text{ Gab} &= 4,227 \times 10^{-4} \text{ g}\end{aligned}$$

B. Kemurnian standar ThO₂

Kemurnian sampel standar Th O₂ dari sertifikat $99,99 \pm 0,01\%$

$$\mu \text{ Baku } 0,0001 / \sqrt{3} = 0,000058$$

C. Furnance

Dari sertifikat *furnace* merk *Heraeus* tipe RE 1700 / K 1700, diperoleh ketidakpastian

$$\mu = \pm 11,56 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned}\text{Sehingga ketidakpastian bakunya } \mu &= 11,56 \text{ }^{\circ}\text{C} / \sqrt{3} \\ &= 6,674 \text{ }^{\circ}\text{C}\end{aligned}$$

Kondisi operasi pembakaran ThO_2 dengan metode gravimetri, furnace yang digunakan diset pada temperatur $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Resolusi suhu pengukuran sebesar $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ maka rentang suhu yang diperkirakan antara $1080 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai dengan suhu $1120 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Diperoleh data pengukuran pada rentang terendah adalah 93,98% dan rentang pengukuran tertinggi adalah 99,51% seperti yang ditunjukkan pada Tabel-1.

$$\begin{aligned}\text{Efek temperatur} &= \frac{(\text{Konsentrasi tertinggi} - \text{Konsentrasi terendah})}{(\text{suhu tinggi} - \text{suhu rendah})} \\ &= (99,51\% - 93,98\%) / (1120 \text{ }^{\circ}\text{C} - 1080 \text{ }^{\circ}\text{C}) \\ &= (5,53\%) / (40 \text{ }^{\circ}\text{C})\end{aligned}$$

$$\mu \text{ Temperatur} = 0,1382 \% / \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned}\text{Maka ketidakpastian baku} &= \text{Efek temp} \times \mu \text{ Furnance sertifikat} \\ &= 0,1382\% / \text{ }^{\circ}\text{C} \times 6,674 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ &= 0,922 \%\end{aligned}$$

Mengubah komponen-komponen ketidakpastian agar mempunyai satuan yang sama.

Asal	Nilai X	satuan	$\mu(x)$	satuan	$\mu(x)/x$
Penimbangan	0,1034	g	$4,227 \times 10^{-7}$	g	$4,088 \times 10^{-6}$
Kemurnian	99,99	%	0,000058	%	$5,80 \times 10^{-7}$
Furnance	97,25	%	0,922	%	$9,48 \times 10^{-3}$

Ketidakpastian gabungan dari semua tahap kegiatan.

$$\begin{aligned}\mu (\text{Konst}) / \text{Konst} &= \sqrt{\frac{(\mu \text{ penimbangan})^2}{\text{penimbangan}} + \frac{(\mu \text{ kemurnian})^2}{\text{kemurnian}} + \frac{(\mu \text{ furnace})^2}{\text{furnance}}} \\ &= \sqrt{(4,088 \times 10^{-6})^2 + (5,80 \times 10^{-7})^2 + (9,48 \times 10^{-3})^2}\end{aligned}$$

$$\mu (\text{Konst}) / \text{Konst Th} = 9,4 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned}\mu \text{ Konst} &= 9,4 \times 10^{-5} \times 97,25 \% \\ &= 0,00913 \%\end{aligned}$$

Faktor pencakupan penentuan konsentrasi ThO_2 pada tingkat kepercayaan 95% adalah 2, maka μ Konsentrasi Thorium = $2 \times 0,00913\% = 0,0183\%$. Maka konsentrasi Thorium yang sebenarnya adalah $98,16 \pm 0,0183\%$.

Hasil analisis konsentrasi Thorium di dalam Thorium oksida dituangkan pada Tabel-2. Dari tabel tersebut menunjukkan bahwa nilai standar deviasi (SD) sebesar 1,5896,

Besaran standar deviasi yang diperoleh tersebut, menunjukkan besar penyimpangan pengukuran konsentrasi Thorium. Besaran penyimpangan konsentrasi Thorium masih berada di bawah 5%, hal ini menunjukkan bahwa pengukuran konsentrasi Thorium di dalam Thorium oksida mendekati nilai benar 99.99%.

Selain penentuan standar deviasi, selanjutnya juga dilakukan perhitungan presisi dan akurasi. Hasil analisis yang diperoleh besaran presisi dan akurasi yang didapat dari pengukuran dengan pengulangan 10 kali masing-masing sebesar 1,6345% dan 98,17%, hal ini menunjukkan bahwa metoda gravimetri yang digunakan cukup valid yang ditunjukkan dengan data pengukuran yang cukup akurat pada derajat tingkat kepercayaan 95%.

Penentuan parameter verifikasi metoda gravimetri yang lain adalah perhitungan ketidakpastian pengukuran. Sumber-sumber kesalahan penentuan ketidakpastian pada penentuan Thorium dengan metoda gravimetri adalah ketidakpastian penimbangan, kemurnian standar dan ketidakpastian efek temperatur pada *furnance*, sedangkan ketidakpastian proses pelarutan, penambahan pereaksi pada pengendapan dalam keadaan berlebihan, penyaringan, pencucian, pengeringan tahapan ini semua dianggap efisiensinya 100%. Hasil perhitungan ketidakpastian pengukuran pada penentuan konsentrasi Thorium didalam Thorium oksida standar diperoleh sebesar $98,16 \pm 0,0183\%$ pada derajat kepercayaan 95%.

KESIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa analisis kandungan Thorium di dalam Thorium oksida dengan metoda gravimetri telah terverifikasi, karena besaran standar deviasi, presisi, akurasi dan ketidakpastian pengukuran adalah 1,5896, 1,6345% dan 98,17%, besaran ini tidak jauh dari besaran yang diizinkan (dengan penyimpang kurang dari 5%). Tingkat kemurnian standar Thorium oksida adalah 99,99%, dengan menggunakan metoda gravimetri, maka kandungan Thorium oksida yang didapat adalah $98,16\% \pm 0,0183\%$ pada derajat kepercayaan 95%.

DAFTAR PUSTAKA

1. ANONIM, Dokumentasi Sistem Mutu Laboratorium Bahan Standarisasi Nasional (BSN) SNI-1702, Jakarta, tahun 2002
2. TRISNA YULIANA dan JULIA KANTASUBRATA, Diktat Pelatihan Ketidakpastian Pengukuran untuk Laboratorium Penguji (ISO 17025), Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Serpong, tahun 2003.
3. VOGEL AND G.H. JEFFRY, Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, Longman Science and Technology, London, 1989.